

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-344861

(43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.Cl.

C08G 59/24
B32B 15/08
B32B 17/04
B32B 27/38
C08J 5/24
C08K 5/49
C08L 63/00

(21)Application number : 11-156621

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1999

(72)Inventor : TOBISAWA AKIHIKO

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION, AND PREPREG AND LAMINATE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition for a laminate having high flame retardancy without using a halogenated compound.

SOLUTION: The composition comprises essentially (A) a non-halogenated bisphenol A or bisphenol F epoxy resin having an epoxy equivalent of 1,500 to 3,000, (B) a non-halogenated liquid bisphenol A or bisphenol F epoxy resin having an epoxy equivalent of 150 to 200, (C) a novolak epoxy resin, (D) a curing agent for the epoxy resins, and (E) a phosphorus compound which does not contain a halogen atom in the molecule. The composition is desirable for a prepreg and a laminate.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin whose weight per epoxy equivalents are 1500-3000 and which is not halogenated, (B) A liquefied bisphenol A type epoxy resin or bisphenol F type epoxy resin whose weight per epoxy equivalents are 150-200 and which is not halogenated, (C) A flame retardant resin composition becoming considering novolak epoxy resin, the (D) epoxy resin hardener, and the

Lynn content compound that does not contain halogen in (E) intramolecular as an essential ingredient. [Claim 2](D) A resin composition given in being [an epoxy resin hardener of an ingredient / phenol aralkyl resin] claim 1.

[Claim 3](E) The resin composition according to claim 1 or 2 whose Lynn content compound which does not contain halogen in intramolecular of an ingredient is 9,10-dihydro-9-oxa 10-phosphorphenanthrene 10-oxide.

[Claim 4]Prepreg making the resin composition according to claim 1, 2, or 3 come to impregnate a substrate.

[Claim 5]A laminate sheet or a metallic foil tension laminate sheet characterized for the prepreg according to claim 4 by one sheet thru/or piling up two or more sheets and carrying out heat pressure molding.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-344861

(P2000-344861A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーコード [*] (参考)
C 0 8 G 59/24		C 0 8 G 59/24	4 F 0 7 2
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	J 4 F 1 0 0
17/04		17/04	A 4 J 0 0 2
27/38		27/38	4 J 0 3 6
C 0 8 J 5/24	C F C	C 0 8 J 5/24	C F C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-156621

(22) 出願日 平成11年6月3日 (1999. 6. 3)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 飛澤 昇彦

東京都品川区東品川2丁目8番8号 住友
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物、これを用いたブリブレグ及び積層板

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン含有化合物を使用することなく高度な難燃性を有する積層板用エポキシ樹脂組成物を得ること。

【解決手段】 (A) エポキシ当量が1500~3000であるハロゲン化されていないビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、

(B) エポキシ当量が150~200であるハロゲン化されていない液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、(C) ノボラックエポキシ樹脂、(D) エポキシ樹脂硬化剤、及び(E) 分子内にハロゲンを含まないリン含有化合物を必須成分としてなることを特徴とする難燃性樹脂組成物であり、ブリブレグ及び積層板用として好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ当量が1500〜3000であるハロゲン化されていないビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、

(B) エポキシ当量が150〜200であるハロゲン化されていない液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、(C) ノボラックエポキシ樹脂、(D) エポキシ樹脂硬化剤、及び(E) 分子内にハロゲンを含まないリン含有化合物を必須成分としてなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 (D) 成分のエポキシ樹脂硬化剤がフェノールアララル樹脂であること請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 (E) 成分の分子内にハロゲンを含まないリン含有化合物が9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェンチレン-10-オキシドである請求項1又は2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするアブリレグ。

【請求項5】 請求項4記載のアブリレグを1枚ないし複数枚重ね合わせ、加熱加圧成形してなることを特徴とする積層板又は金属箔積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン系難燃剤を使用しなくても優れた難燃性を有する樹脂組成物、これを用いたアブリレグ及び積層板に関するものである。

【0002】エポキシ樹脂等に代表される熱硬化性樹脂はその優れた特性から電気及び電子機器部品等に広く使用されており、火災に対する安全性を確保するため難燃性が付与されている場合が多い。これらの樹脂の難燃化は従来臭素化エポキシ樹脂等のハロゲン含有化合物を用いることが一般的であった。これらのハロゲン含有化合物は高度な難燃性を有するが、芳香族臭素化合物は熱分解で腐食性の臭素、臭化水素を分離するだけでなく、酸素存在下で分解した場合に毒性の高いポリブロムジベンゾフラン、及びポリジブロムベンゾキシンを形成する可能性がある。また、臭素を含有する老朽廃材の処分は極めて困難である。このような理由から臭素含有難燃剤に代わる難燃剤としてリン化合物が検討されている。

【0003】前述のように、リン化合物によって難燃化を実現できる。その機構は、リン化合物の分解および熱分解によってポリリン酸が生成し、そのポリリン酸がエポキシ樹脂の表面に被膜を生成し、断熱効果、酸素遮断効果を生じ、その結果、燃焼を防ぐというものである。

【0004】しかしながら、リン化合物は吸水しやすい点があるため、多量に添加することは困難である。このため樹脂精造を難燃化するためには、一般に積層板に用いられるエポキシ樹脂はビスフェノールA型エポキシ樹脂とノボラックエポキシ樹脂であるが、ノボラック

エポキシ樹脂の方が耐熱性も高く燃焼しにくい構造であるため、ノボラックエポキシ樹脂成分を多く添加すれば難燃化できる。しかしながらノボラックエポキシ樹脂成分が多くなれば密着性が低下し、半田耐熱性が等しく低下する欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を解決すべく検討結果なされたものであり、リン含有化合物を用いることによってハロゲン含有化合物を使用しないで難燃性を発現させ、かつ十分な密着性と半田耐熱性を発現させることを目的とするもので、高度な難燃性を有する樹脂組成物、アブリレグ及びそのアブリレグから得られる積層板を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) エポキシ当量が1500〜3000であるハロゲン化されていないビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、(B) エポキシ当量が150〜200であるハロゲン化されていない液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、(C) ノボラックエポキシ樹脂、(D) エポキシ樹脂硬化剤、及び(E) 分子内にハロゲンを含まないリン含有化合物を必須成分としてなることを特徴とする樹脂組成物に関するものである。そして、前記樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするアブリレグ、さらに前記アブリレグを1枚以上重ね合わせ加熱加圧してなることを特徴とする積層板又は金属箔積層板に関するものである。

【0007】本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、エポキシ樹脂として、エポキシ当量が1500〜3000であるハロゲン化されていないビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂とエポキシ当量が150〜200であるハロゲン化されていない液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂とノボラックエポキシ樹脂を併用し、さらにリン含有化合物を使用することで、密着性と耐熱性を同時に満足し、かつハロゲン化合物を使用しなくても十分な難燃性を発現することを見いだした。

【0008】前述のようにリン含有化合物を使用することで、ハロゲン化合物を使用しなくても難燃化できる。しかしリン含有化合物を多量に配合すると吸湿しやすくなるため半田耐熱性が低下する。このため樹脂精造を燃焼しにくい構造とし、リン含有化合物の添加量を減少させる必要がある。

【0009】積層板等に使用されるエポキシ樹脂としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、あるいはノボラックエポキシ樹脂があげられ、これらを併用することが多い。このうちノボラックエポキシ樹脂はベンゼン環含有率が高く炭化しや

【実施例】以下、本発明について実施例及び比較例により具体的に説明する。ここで、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0021】(実施例1) ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製エポコート1007:エポキシ当量2106)32.8部、クレゾールノボラックエポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製エピクロンN-690:エポキシ当量210)47.4部、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製エポコート807:エポキシ当量170)19.8部、フェノールアルキル樹脂(三井化学社製ミレックスLC-LL)58.7重量部、及び9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド29重量部にメチルセルソルブを加え、不揮発分濃度60%となるようにワニスを調整した。

【0022】このワニスを用いて、ガラスクロス(厚さ0.18mm、日東紡績(株)製)100部にワニス固形分で80部含浸させて、150℃の乾燥機で5分乾燥

させ、樹脂含有量44.4%のアリブレグを作成した。上記アリブレグを6枚を重ね、上下に厚さ35mmの電解銅箔を重ねて、圧力40kgf/cm²、温度190℃で120分加熱加圧成形を行い、厚さ1.2mmの両面銅箔積層板を得た。得られた積層板の難燃性は、UL-94規格に従い垂直方向より評価した。半田耐熱性、ピール強度についてはJIS C 6481に準じて測定し、半田耐熱性は煮沸2時間の吸湿処理を行った後、260℃の半田槽に120秒浸漬した後の外觀の異常の有無を調べた。配合処方及び結果を表1に示す。

【0023】(実施例2~4、及び比較例1~4)表1(実施例)及び表2(比較例)に示した配合処方により、これ以外は全て実施例1と同様の方法で両面銅箔積層板を作成した。評価結果を併せて表1及び表2に示す。表1に示す実施例では、いずれもピール強度が強く、かつ耐燃性に優れていることがわかる。

【0024】

【表1】

項 目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
配合部 (重量部)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 ¹⁾	32.8	32.8	
	ビスフェノールF型エポキシ樹脂 ²⁾		31.0	31.0
	クレゾールノボラックエポキシ樹脂 ³⁾	47.4	47.4	48.1
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 ⁴⁾		22.0	
	ビスフェノールF型エポキシ樹脂 ⁵⁾	19.8	19.8	20.1
	フェノールアルキル樹脂 ⁶⁾	58.7	62.0	59.9
特 性	HCA ⁷⁾	29.0	28.7	29.4
	トリフェニルホスフェイト		67.0	
	リン成分(重量部)	2.3	2.8	2.2
	耐燃性試験(UL94)	V-0	V-0	V-0
	半田耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし
	ピール強度(KN/m)	1.7	1.4	1.7

【0025】

【表2】

項 目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配合部 (重量部)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 ⁸⁾	34.7	34.7	40.5
	ビスフェノールF型エポキシ樹脂 ⁹⁾		84.8	
	クレゾールノボラックエポキシ樹脂 ¹⁰⁾	15.2	15.3	59.9
	フェノールアルキル樹脂 ¹¹⁾	35.1	43.9	51.9
	HCA ¹²⁾	27.1	27	28
	トリフェニルホスフェイト		54.2	
特 性	リン成分(重量部)	2.4	2.6	2.4
	耐燃性試験(UL94)	HB	HB	HB
	半田耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし
	ピール強度(KN/m)	1.4	1.4	1.3
				0.8

【0026】表1及び表2の注

(1) 油化シェルエポキシ社製エポコート1007、エポキシ当量2105

(2) 油化シェルエポキシ社製エポコート4007、エポキシ当量2050

(3) 大日本インキ化学工業社製エピクロンN-690、エポキシ当量210

(4) 油化シェルエポキシ社製エポコート828、エポキシ当量190

(5) 油化シェルエポキシ社製エポコート807、エポキシ当量170

(6) 三井化学(株)製ミレックスXLC-LL、水酸基当量175

(7) 9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホス

アフェナントレン-10-オキシド

(8) 油化シェルエポキシ社製エポコート1001、エ
ポキシ当量475

(9) 油化シェルエポキシ社製エポコート4001、エ
ポキシ当量478

【0027】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物はハロゲン化
化合物を添加することなく高度な難燃性を有し、今後要求
されるノンハロゲン材料として新規な熱硬化性樹脂組成
物を提供するものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

(参考)

C 08 K 5/49

C 08 K 5/49

C 08 L 63/00

C 08 L 63/00

B

C

Fターム(参考) 4F072 AA05 AA07 AB09 AB28 AD23

AE07 AF16 AG03 AG17 AG19

AH02 AH21 AJ04 AL12

4F100 AB01B AB33B AG00A AH03A

AH07A AK33A AK33H AK53A

BA01 BA02 CA02A DG11A

DH01A EJ82A GB43 JJ03

4J002 CD05W CD05X CD06Y CE004

EW006 FD136 FD144 GP00

4J036 AH01 AA02 FA04 FB07 JA08